

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026640

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/04
// C08L 23/10
C08L 23/16
C08L 23:00

(21)Application number : 10-192873

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

TOYOTA MOTOR CORP
NHK SPRING CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1998

(72)Inventor : YAMAOKA MUNEYASU
UCHIYAMA AKIRA
KUSAKAWA KOICHI
ICHIMURA SHIGEKI
YONEZAWA TAKASHI
UKAI JUNZO
NISHIMURA HIDEO

(54) POLYOLEFIN FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyolefin foam durable to various molding conditions during thermal shaping molding and excellent in mechanical properties and recyclability by heating a composition containing a specified polyolefin resin, a specified ethylene/propylene/nonconjugated diene copolymer, a PP, a peroxide, and a blowing agent in a specified ratio.

SOLUTION: This foam is obtained by heating a composition containing 5–90 pts.wt. peroxide-decomposable polyolefin resin (e.g. propylene polymer) having a melt flow rate of 0.1–80 g/10 min; 9–94 pts.wt. peroxide-crosslinkable ethylene/propylene/nonconjugated diene copolymer having a diene content of 10–25 g/100 g in terms of an iodine value and a Mooney viscosity ML1+4 (100° C) of 10–300; 1–40 pts.wt. low-molecular-weight PP having a number-average molecular weight of 1,000–15,000 and a melting point of 135–145° C (the total of the three components is 100 pts.wt.); 0.5–2.5 pts.wt. peroxide [e.g. 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl)benzene]; and 3–25 pts.wt. blowing agent (e.g. azodicarbonamide).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-26640

(P2000-26640A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51)Int.Cl.

C 08 J 9/04

// C 08 L 23/10

23/16

C 08 L 23:00

識別記号

C E S

F I

C 08 J 9/04

C 08 L 23/10

23/16

マークコード(参考)

C E S 4 F 0 7 4

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-192873

(22)出願日

平成10年7月8日(1998.7.8)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71)出願人 000004640

日本発条株式会社

神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

(74)代理人 100080159

弁理士 渡辺 望裕 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン系発泡体

(57)【要約】

【課題】リサイクル性に優れるとともに、引張り伸びおよび圧縮に対する機械特性に優れ、加熱賦形成形時に被る諸成形条件に耐えることができるオレフィン系発泡体の提供。

【解決手段】(a)過酸化物分解型のポリオレフィン樹脂5~90重量部、(b)過酸化物架橋型のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体9~94重量部、および(c)低分子量ポリプロピレン1~40重量部(ここで(a)+(b)+(c)の合計が100重量部である。)、(d)過酸化物0.5~2.5重量部、および(e)発泡剤3~25重量部を含む発泡性組成物を加熱して得られるオレフィン系発泡体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) メルトフローレートが0.1~80 g/10分の過酸化物分解型のポリオレフィン樹脂5~90重量部、

(b) ジエン含有量がヨウ素価で10~25 g/100 g、かつムーニー粘度ML_{1,4}(100°C)が10~300の過酸化物架橋型のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体9~94重量部、および

(c) 数平均分子量が1000~15000で融点が135~145°Cの低分子量ポリプロピレン1~40重量部

(ここで(a)+(b)+(c)の合計が100重量部である。)

(d) 過酸化物0.5~2.5重量部

(e) 発泡剤3~25重量部を含む発泡性組成物を加熱して得られるオレフィン系発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン系発泡体に関し、特に、熱成形加工時に必要とされる引張伸びおよび圧縮に対する機械特性が改善され、自動車の内装表皮材に好適なオレフィン系発泡体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、自動車を構成する各種部品のリサイクル化が進められ、インストルメントパネル、ドアパネル、コンソール等の内装材についても、リサイクル化が求められている。ところで、これらの内装材は、表皮材、裏打ち用発泡体、基材等の部材を、真空成形や射出成形等の熱成形加工によって一体成形して得られる複合材である。基材等の各部材を、同一系統の素材で形成すれば、素材としてのリサイクル性の向上に有効である。そのため、近年、表皮材として、オレフィン系素材が用いられるとともに、これらの内装材のリサイクル化を進めるために、裏打ち用発泡体および基材の材質もオレフィン系材料に統一することが求められている。

【0003】これらの要求に応じて、耐熱性および柔軟性に優れるとともに、リサイクル性および熱成形加工性に優れるオレフィン系発泡材料が、特開平2-255738号公報、特開平3-47849号公報等に提案されている。これらのオレフィン系発泡材料は、柔軟性およびリサイクル性に優れるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年では各部材に対する使用条件が厳しくなり、従来以上の高温下での加熱賦形における熱成形加工性が求められるようになった。例えば、過酷な加熱雰囲気下で、引張荷重や低圧から高圧までの圧縮荷重の負荷に耐え得る各種機械物性に優れ、また、加熱賦形における成形加工後においても良好なクッション性を示す発泡体が求められている。したがって、自動車内装材として要求されるリサイクル

性、耐熱性および柔軟性を満たすとともに、加熱賦形による成形時に被る成形条件に耐え得る、従来より高性能な発泡体の出現が望まれている。

【0005】そこで、本発明は、上記の従来技術の問題点を改善し、リサイクル性に優れるとともに、引張伸びおよび圧縮に対する機械特性に優れ、加熱賦形時に被る諸成形条件に耐えることができるオレフィン系発泡体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のオレフィン系発泡体は、

(a) メルトフローレートが0.1~80 g/10分の過酸化物分解型のポリオレフィン樹脂5~90重量部、

(b) ジエン含有量がヨウ素価で10~25 g/100 g、かつムーニー粘度ML_{1,4}(100°C)が10~300の過酸化物架橋型のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体9~94重量部、および

(c) 数平均分子量が1000~15000で融点が135~145°Cの低分子量ポリプロピレン1~40重量部

(ここで(a)+(b)+(c)の合計が100重量部である。)

(d) 過酸化物0.5~2.5重量部

(e) 発泡剤3~25重量部

を含む発泡性組成物を加熱して得られるものであることを特徴とするものである。

【0007】

【発明の具体的な説明】以下、本発明のオレフィン系発泡体(以下、「本発明の発泡体」という)について具体的に説明する。

【0008】本発明の発泡体は、ポリオレフィン樹脂

(a)、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体
(b)、低分子量ポリプロピレン(c)、過酸化物

(d) および発泡剤(e)を含む発泡性組成物を加熱して得られるオレフィン系発泡体である。

【0009】本発明の発泡体を得るための発泡性組成物の(a)成分であるポリオレフィン樹脂は、過酸化物分解型のポリオレフィンからなるものである。このポリオレフィン樹脂(a)は、炭素原子数3~20のα-オレフィンの単独重合体または共重合体であって、後記の過酸化物(d)と混合して、加熱下で混練することによって、熱分解するものである。炭素原子数3~20の他のα-オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントадесен、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、3-エチル-1-ベンテン、4-メチ

ル-1-ベンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ベンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン等が挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせて用いられる。このポリオレフィン樹脂(a)における炭素原子数3~20の α -オレフィンの含有量は、50~100モル%である。

【0010】このポリオレフィン樹脂(a)の具体例として、例えば、下記の単独重合体または共重合体が挙げられる。

(1) プロピレンの単独重合体

(2) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(3) プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(4) 1-ブテン単独重合体

(5) 1-ブテンと、10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(6) 4-メチル-1-ベンテン単独重合体

(7) 4-メチル-1-ベンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

【0011】これらの中でも、耐熱性に優れる発泡体を得ることができる点で、プロピレンの単独重合体およびプロピレン- α -オレフィン共重合体が好ましい。

【0012】本発明において、このポリオレフィン樹脂(a)は、メルトフローレート(MFR)が0.1~80g/10分、さらに好ましくは1~10g/10分であるものである。本発明において、メルトフローレートは、ASTM D1238に基づいて、230°C、2.16kg荷重の条件で測定される値である。メルトフローレートが上記の範囲のプロピレン重合体(a)を用いることによって、加熱賦形時に優れた成形性を示す発泡体を得ることができる。

【0013】また、本発明において、耐熱性およびリサイクル性に優れ、かつ加熱賦形時に優れた成形性を示す発泡体を得ることができる点で、このポリオレフィン樹脂(a)は、ポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポリブロピレン(c)の合計100重量部において、5~90重量部の配合割合、好ましくは20~60重量部の配合割合、特に20~40重量部の配合割合が好ましい。

【0014】本発明の発泡体を得るための発泡性組成物の(b)成分であるエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体は、過酸化物架橋型のエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体である。このエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)の構成成分である非共役ジエンとしては、ジシクロペニタジエン、またはエ

チリデンノルボルネンが好ましい。

【0015】また、このエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)におけるエチレン/ブロピレンの含有割合は、95/5~55/45の範囲が好ましい。さらに、このエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)における非共役ジエン含有量は、ヨウ素価で、10~25g/100gであるものであり、特に10~23g/100gの範囲のものが好ましい。

【0016】また、本発明において、このエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)は、ムーニー粘度($ML_{1,4}(100^{\circ}\text{C})$)が10~300の範囲のものであり、特に30~100の範囲のものが好ましい。

【0017】本発明において、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)の非共役ジエン、ムーニー粘度およびヨウ素価が、前記の範囲であれば、加熱賦形による成形加工時に被る極めて過酷な加熱雰囲気でも、引っ張り荷重や圧縮荷重の負荷に耐え得る優れた機械物性を有する発泡体を得ることができる。

【0018】本発明において、柔軟性に優れるとともに、熱加工成形時に被る極めて過酷な加熱雰囲気においても引張荷重および圧縮荷重の負荷に耐えることができる優れた機械物性を有する発泡体を得ることができる点で、このエチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)は、ポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポリブロピレン(c)の合計100重量部において、9~94重量部の配合割合、好ましくは30~70重量部の配合割合、特に、40~70重量部の配合割合が好ましい。

【0019】本発明の発泡体を得るための発泡性組成物の(c)成分である低分子量ポリブロピレンは、数平均分子量が1000~15000の範囲のものであり、好ましくは数平均分子量が1000~10000の範囲のものである。

【0020】この低分子量ポリブロピレン(c)は、メルトフローレートが100~300g/10分の範囲のものであり、好ましくは150~250g/10分の範囲のものである。また、融点が135°C~145°Cの範囲のものであり、好ましくは135~140°Cの範囲のものである。

【0021】また、本発明において、この低分子量ポリブロピレン(c)は、ポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポリブロピレン(c)の合計100重量部において、1~40重量部の配合割合、好ましくは1~30重量部の配合割合、特に1~20重量部の配合割合が好ましい。

【0022】また、本発明において、発泡性組成物には、前記のポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポ

リプロビレン（c）以外に、他の成分を配合してもよい。例えば、エチレン重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体等を、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて配合してもよい。エチレン重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体の具体例として、低圧法または高圧法ポリエチレン、あるいはエチレンと、他の α -オレフィン、または酢酸ビニル、エチルアクリレート等のビニルモノマーなどの他の単量体との共重合体が挙げられる。他の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ベンテン、3-メチル-1-ベンテン等が挙げられる。また、このエチレン重合体が他の単量体を含む場合、エチレン以外の他の単量体の含有量は、通常、10モル%以下であり、また、エチレン- α -オレフィン共重合体におけるエチレン以外の他の単量体の含有量は、通常、45モル%以下である。

【0023】発泡性組成物が、このエチレン重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体を含む場合、このエチレン重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体の配合量は、ポリオレフィン樹脂（a）、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（b）および低分子量ポリプロピレン（c）の合計100重量部に対して、通常、30重量部以下となる量である。

【0024】この発泡性組成物は、架橋および発泡によって、本発明の発泡体を構成するために、過酸化物（d）および発泡剤（e）を含むものである。過酸化物（d）は、発泡性組成物の加熱架橋のための成分であり、好ましくは有機過酸化物である。この有機過酸化物の具体例として、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（tert-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3,1,3-ビス（tert-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルペルオキシ）バレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド等が挙げられる。

【0025】本発明で用いられる発泡性組成物において、過酸化物（d）の配合割合は、得られる発泡体の気泡径、ゲル分率のバランス等を考慮して適宜決定されるが、前記（a）、（b）および（c）成分の合計100重量部に対して、0.5～2.5重量部の配合割合で用いられ、特に、0.5～2重量部の配合割合で用いるの

が好ましい。

【0026】また、本発明において、過酸化物（d）を用いる架橋に際して、架橋助剤を用いて、得られる発泡体のゲル分率の調整を行うことができる。この架橋助剤の具体例としては、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを挙げることができる。

【0027】本発明で用いられる発泡性組成物の（e）成分である発泡剤としては、熱分解してガスを発生する熱分解型発泡剤が好ましい。具体的には、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、亞硝酸アンモニウム等の無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソベンタメチレンテトラミン等のニトロソ化合物、ジエチルアゾカルボキンレート、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシリニトリル、アゾジアミノベンゼン、アゾジカルボン酸バリウム等のアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4'-ジフェニルスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物などが挙げられる。これらの発泡剤は、1種単独または複数の組合せを用いることができる。

【0028】この発泡剤（e）は、前記（a）、（b）および（c）成分の合計100重量部に対して、3～25重量部、好ましくは4～20重量部、さらに好ましくは5～15重量部の割合で用いられる。

【0029】さらに必要に応じて、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化等のために、発泡助剤を併用することもできる。用いられる発泡助剤としては、例えば、亜鉛、カルシウム、鉄、バリウム等の金属化合物、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸等の有機酸、あるいは尿素またはその誘導体などが挙げられる。

【0030】さらに、本発明で用いられる発泡性組成物には、その他必要に応じて、各種架橋剤、架橋促進剤、発泡助剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、可塑剤、難燃剤、増粘剤、滑剤、着色剤等の、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物に通常用いられる添加剤を本発明の目的

を損なわない範囲において添加することができる。

【0031】また、本発明の発泡体には、充填剤を配合することもできる。用いられる充填剤としては、例えば、カーボンブラック、ニトロソ顔料、ベンガラ、フタロシアニン顔料、パルブ、繊維状チップ、カンテン等の有機充填材料、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ペントナイト、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土、セメント、ヒュームドシリカ、ガラス繊維、ガラス球、グラファイト、アルミナ等の無機充填剤などが挙げられる。

【0032】本発明の発泡体は、前記のポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)、低分子量ポリプロピレン(c)、過酸化物(d)および発泡剤(e)、ならびに必要に応じて配合される他の成分、例えば、前記エチレン重合体等を含む発泡性組成物を、加熱により架橋発泡させてなる発泡体である。本発明において、「架橋発泡」とは、発泡性組成物の加熱によって、ポリオレフィン樹脂(a)が過酸化物(d)と反応して、ポリオレフィン樹脂(a)が分解して流動性が増加する反応と、過酸化物架橋型のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)と過酸化物(d)が架橋して流動性が減少する反応とが拮抗して生起し、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)が含有する非共役ジエンが架橋すると並行して、発泡剤(e)によって発泡して、発泡体が形成されることをいう。

【0033】本発明の発泡体の製造は、まず、ポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポリプロピレン(c)とを溶融混練して基材組成物を調製する。例えば、ポリオレフィン樹脂(a)、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)および低分子量ポリプロピレン(c)を、一旦、V型ブラベンダー、タンブルブラベンダー、リボンブラベンダー、ヘンシェルブラベンダー等の公知の混練機を用いて混練し、必要であれば、この混練に続いて、さらに、押出機、ミキシングロール、ニーダー、パンバリミキサー等を用いて混練する。このとき、架橋剤としての過酸化物(d)および発泡剤(e)、ならびにその他の添加剤を添加して、個別に混練りしてもよい。また、この混練は、発泡剤の分解温度未満の温度で行うのが望ましい。

【0034】また、発泡助剤、潤滑剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、老化防止剤、着色剤等の添加剤、および充填剤は、前記の溶融混練のいずれかの段階において配合することができる。

【0035】次いで、上記混練により得られた混練物に、架橋剤としての過酸化物(d)、および必要に応じ

て架橋助剤、加硫促進剤等を加えて、V型ブラベンダー、タンブルブラベンダー、リボンブラベンダー、ヘンシェルブラベンダー等の公知の混練機を用いて、好ましくは過酸化物(d)の分解反応温度よりも50°C以下の温度で均一に混練りした後、得られた混練物を開放型のミキシングロールあるいは非開放型のパンバリーミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等の公知の混練機で、発泡剤(e)等を混練り分散させて、未架橋未発泡の軟質樹脂成形体を得ることができる。この混練は、発泡剤(e)および過酸化物(d)の分解温度未満の温度、好ましくは過酸化物(d)の1分間半減期温度よりも20~50°C低い温度で行うのが望ましい。

【0036】次に、上記の工程によって得られた未架橋未発泡の軟質樹脂成形体を、所望の成形体に応じて形成された成形型内に詰込んで、130°C以上(好ましくは140°C~230°C)で、熱プレスによって、未発泡の軟質樹脂成形体中に含まれる過酸化物(d)および発泡剤(e)を加熱分解して架橋発泡させることにより、本発明の発泡体を製造することができる。

【0037】本発明の発泡体は、好ましくはゲル分率が90~99%、特に好ましくは95~99%であるものである。本発明において、ゲル分率とは、発泡体を140°Cの熱キシレンで5時間抽出処理を行った後、残分を乾燥させて秤量し、抽出処理前後の重量にしたがって、下記式に従って得られる値を言う。

$$\text{ゲル分率} [\%] = (W_1 \times 100 / W_b \times W_0) \times 100$$

(W₀ : 抽出処理前の発泡体試料の重量(g))

W₁ : 抽出処理後の残分の重量(g)

W_b : 発泡体の基材中のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(b)の重量部)

本発明において、ゲル分率が上記範囲の発泡体は、柔軟性および耐熱性に優れるとともに、加熱賦形による成形時の高温加熱下においても、賦形性に優れた加熱成形性と引張荷重や低圧から高圧の圧縮荷重の負荷に耐え得る優れた機械物性を發揮することができる。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、より具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】なお、以下の実施例および比較例において、ゲル分率[%]、圧縮永久歪[%]はそれぞれ次の測定方法によって求めた。

〈測定方法〉

(1) ゲル分率[%]

発泡体試料を1mm角に裁断して、約0.2gの試料片を精秤(W₀[g])する。精秤した試料片を140°Cの熱キシレン500ccで5時間抽出処理を行った後、残分を乾燥させて秤量(W₁[g])し、下記式に従ってゲル分率を求める。

$$\text{ゲル分率 [\%]} = \frac{(W_1 \times 100) / (W_b \times W_0)}{100} \times 100$$

$$(a) + (b) + (c) = 100$$

(W_b : 発泡体の基材中のエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体 (b) の重量部)

【0040】(2) 圧縮永久歪 [%] J I S K 6 7 6 7に規定された測定方法に準じて、25°Cにおいて試験片の厚さの50%だけ圧縮した後の圧縮永久歪を求める。

【0041】(実施例1) プロピレン重合体〔P P ; M F R (A S T M D 1 2 3 8, 2 3 0 °C, 2. 1 6 k g 荷重) 1. 6 g / 1 0 分〕2 0 重量部、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔E P T : エチレン含量38モル%、ジエン含有量(ヨウ素価)1 2 g / 1 0 0 g、ムーニー粘度M L_{1,1}(100 °C) 4 0〕7 0 重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn) 3 0 0 0〕1 0 重量部から構成される基材1 0 0 重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔A D C A : 発泡剤〕6 重量部、1, 3-ビス(t e r t -ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1 重量部、および酸化亜鉛1 重量部を、1 1 0 °Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0042】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2 mmの金型に入れ、1 7 0 °Cでプレス発泡させて、密度が0. 0 6 5 g / c m³で厚さが5 mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が9 5 %、50%圧縮応力が0. 8 5 k g f / c m²であり、常温における2 2 時間50%圧縮永久歪みは7. 8 %であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度1 7 0 °Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体の厚さが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

【0043】(実施例2) プロピレン重合体〔P P ; M F R (A S T M D 1 2 3 8, 2 3 0 °C, 2. 1 6 k g 荷重) 1. 6 g / 1 0 分〕2 0 重量部、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴム〔E P T : エチレン含量38モル%、ジエン含有量(ヨウ素価)1 2 g / 1 0 0 g、ムーニー粘度M L_{1,1}(100 °C) 6 5〕7 0 重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn) 3 0 0 0〕1 0 重量部から構成される基材1 0 0 重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔A D C A : 発泡剤〕6 重量部、1, 3-ビス(t e r t -ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1 重量部、および酸化亜鉛1 重量部を、1 1 0 °Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0044】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2 mmの金型に入れ、1 7 0 °Cでプレス発泡させて、密度が0. 0 6 9 g / c m³で厚さが5 mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が9 6 %、50%圧縮応力が0. 9 5 k g f / c m²であり、

常温における2 2 時間50%圧縮永久歪みは5. 8 %であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度1 7 0 °Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

【0045】(実施例3) プロピレン重合体〔P P ; M F R (A S T M D 1 2 3 8, 2 3 0 °C, 2. 1 6 k g 荷重) 1. 6 g / 1 0 分〕2 5 重量部、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔E P T : エチレン含量38モル%、ジエン含有量(ヨウ素価)1 2 g / 1 0 0 g、ムーニー粘度M L_{1,1}(100 °C) 4 0〕5 5 重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn) 3 0 0 0〕2 0 重量部から構成される基材1 0 0 重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔A D C A : 発泡剤〕6 重量部、1, 3-ビス(t e r t -ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1 重量部、酸化亜鉛1 重量部を1 1 0 °Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0046】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2 mmの金型に入れ、1 7 0 °Cでプレス発泡させて、密度が0. 0 6 3 g / c m³で厚さが5 mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が9 6 %、50%圧縮応力が0. 6 5 k g f / c m²であり、常温における2 2 時間50%圧縮永久歪みは6. 9 %であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度1 7 0 °Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

【0047】(実施例4) プロピレン重合体〔P P ; M F R (A S T M D 1 2 3 8, 2 3 0 °C, 2. 1 6 k g 荷重) 1. 6 g / 1 0 分〕2 0 重量部、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔E P T : エチレン含量38モル%、ジエン含有量(ヨウ素価)1 2 g / 1 0 0 g、ムーニー粘度M L_{1,1}(100 °C) 8 0〕6 0 重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn) 3 0 0 0〕1 0 重量部から構成される基材1 0 0 重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔A D C A : 発泡剤〕6 重量部、1, 3-ビス(t e r t -ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1 重量部、および酸化亜鉛1 重量部を、1 1 0 °Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0048】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2 mmの金型に入れ、1 7 0 °Cでプレス発泡させて、密度が0. 0 6 9 g / c m³で厚さが5 mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が9 8 %、50%圧縮応力が0. 9 5 k g f / c m²であり、常温における2 2 時間50%圧縮永久歪みは5. 3 %であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度1 7 0 °Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

できた。

【0049】(実施例5) 1-ブテン重合体〔PB; MFR (ASTM D1238, 230°C, 2.16 kg 荷重) 1.8 g/10分〕20重量部、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔EPT; エチレン含量38モル%、ジエン含量(ヨウ素価)12g/100g、ムーニー粘度ML_{1,1}(100°C)60〕60重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn)3000〕10重量部から構成される基材100重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔ADC A; 発泡剤〕6重量部、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1重量部、および酸化亜鉛1重量部を、110°Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0050】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2mmの金型に入れ、170°Cでプレス発泡させて、密度が0.069g/cm³で厚さが5mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が97%、50%圧縮応力が0.90kgf/cm²であり、常温における22時間50%圧縮永久歪みは6.1%であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度170°Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

【0051】(実施例6) 4-メチル-1-ベンテン重合体〔PMP; MFR (ASTM D1238, 230°C, 2.16 kg 荷重) 5 g/10分〕20重量部、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔EPT; エチレン含量38モル%、ジエン含量(ヨウ素価)12g/100g、ムーニー粘度ML_{1,1}(100°C)80〕60重量部、および低分子量ポリプロピレン〔数平均分子量(Mn)3000〕10重量部から構成される基材100重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔ADCA; 発泡剤〕6重量部、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1重量部、および酸化亜鉛1重量部を、110°Cでロール混練りし、未架橋未発泡組成物を調製した。

【0052】次いで、この未架橋未発泡組成物を、厚さ2mmの金型に入れ、170°Cでプレス発泡させて、密度が0.069g/cm³で厚さが5mmの架橋発泡シートを得た。この架橋発泡シートは、ゲル分率が98%、50%圧縮応力が0.95kgf/cm²であり、常温における22時間50%圧縮永久歪みは5.8%であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度170°Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で賦形性に優れた柔軟な成形品を得ることができた。

【0053】(比較例1) プロピレン重合体〔PP; MFR (ASTM D1238, 230°C, 2.16 kg

荷重) 1.6 g/10分〕22.2重量部、およびエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム〔EPT; エチレン含量38モル%、ジエン含量(ヨウ素価)12g/100g、ムーニー粘度ML_{1,1}(100°C)65〕77.7重量部から構成される基材100重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔ADCA; 発泡剤〕6重量部、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1重量部、および酸化亜鉛1重量部を、110°Cでロール混練りを試みたが、混練り状態が不均質な未架橋未発泡組成物を得るに止まった。

【0054】次いで、この不均質な未架橋未発泡組成物を、厚さ2mmの金型に入れ、170°Cでプレス発泡させて、密度が0.064g/cm³で厚さが5mmの架橋発泡シートを得たが、発泡状態としては割れが入ったり、発泡体内部にさまざまの大きさの空孔が入った状態のものであった。この架橋発泡シートは、ゲル分率が87%、50%圧縮応力が0.9kgf/cm²であり、常温における22時間50%圧縮永久歪みは5.2%であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度170°Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みが均一で、特に深い絞り賦形部において偏肉な成形品が得られた。

【0055】(比較例2) プロピレン重合体〔PP; MFR (ASTM D1238, 230°C, 2.16 kg 荷重) 1.6 g/10分〕22.2重量部、およびエチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体ゴム〔EPT; エチレン含量38モル%、ジエン含量(ヨウ素価)12g/100g、ムーニー粘度ML_{1,1}(100°C)80〕77.7重量部から構成される基材100重量部に対して、アゾジカーボンアミド〔ADCA; 発泡剤〕6重量部、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン(過酸化物架橋剤)1重量部、および酸化亜鉛1重量部を、110°Cでロール混練りを試みたが、混練り状態が不均質な未架橋未発泡組成物を得るに止まった。

【0056】次いで、この不均質な未架橋未発泡組成物を、厚さ2mmの金型に入れ、170°Cでプレス発泡させて、密度が0.069g/cm³、厚さが5mmの架橋発泡シートを得たが、発泡状態としては割れが入ったり、発泡体内部にさまざまの大きさの空孔が入った状態のものであった。この架橋発泡シートは、ゲル分率が67%、50%圧縮応力が0.8kgf/cm²であり、常温における22時間50%圧縮永久歪みは7.3%であった。次いで、この架橋発泡シートを、発泡体表面温度170°Cで真空成形を行ったところ、成型品の発泡体厚みがかなり不均一で、特に深い絞り賦形部において偏肉な成形品が得られた。以上の結果を表1にまとめて示す。

【表1】

表 1

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
プロピレン重合体	20	20	25	20	-	-	22.2	22.2
(MFR)	(1.6)	(1.6)	(1.6)	(1.6)	-	-	(1.6)	(1.6)
1-ブテン重合体	-	-	-	-	20	-	-	-
(MFR)	-	-	-	-	1.8	-	-	-
4-メチル-1-ペンテン重合体	-	-	-	-	-	20	-	-
(MFR)	-	-	-	-	-	5	-	-
EPT	70	70	55	60	60	60	77.7	77.7
ML ₁₊₄ (100 °C)	40	65	40	80	80	80	65	80
ヨウ素価(g/100g)	12	12	12	12	12	12	12	12
低分子量PP	10	10	20	10	10	10	-	-
Mn	3000	3000	3000	3000	3000	3000	-	-
50%圧縮応力 (kgf/cm ²)	0.85	0.95	0.65	0.95	0.90	0.95	0.90	0.80
ゲル分率 [%]	95	96	96	98	97	98	87	67
50%圧縮永久歪 [%]	7.8	5.8	8.9	5.3	6.1	5.8	5.2	7.3
発泡状態	○	○	○	○	○	○	×	×
成形状態	○	○	○	○	○	○	×	×

【0058】

注) 発泡状態 ○: 均質な状態の発泡体が得られる

×: 不均質な発泡体が得られる

成形状態 ○: より均質な状態で成形品が得られる

×: 不均質(賦形コーナー部で極度に偏肉)な成形品が得られる

【0059】

【発明の効果】本発明のオレフィン系発泡体は、柔軟性に富み、リサイクル性を有するとともに、加熱賦形による成形加工時の高温加熱下においても、賦形性に優れた加熱成形性と引張荷重や低圧から高圧までの圧縮荷重の負荷に耐え得る優れた機械物性を発現することができる。また、本発明のオレフィン系発泡体は、高ムーニー粘度のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重体を含み、また、耐熱性の向上のために高融点の過酸化物分解*

*型のポリオレフィン樹脂を高配合量で含むため、均一な物理特性を得ることができる。そのため、本発明の発泡体は、リサイクル性に優れるとともに、引張伸びおよび圧縮に対する機械特性に優れ、加熱賦形成形時に課される過酷な成形条件に耐えることが求められる部材の材料として好適であり、特に、自動車のインストルメントパネル、ドアパネル、コンソール等の内装材の裏打ち用発泡材として、好適である。

40

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 宗康

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

(72)発明者 内山 晃

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株
式会社内

(72)発明者 草川 公一
長野県駒ヶ根市赤穂1170-1 日本発条株
式会社内

(72)発明者 市村 茂樹
長野県駒ヶ根市赤穂1170-1 日本発条株
式会社内

(72)発明者 米沢 隆
長野県駒ヶ根市赤穂1170-1 日本発条株
式会社内

(72)発明者 鵜飼 順三
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 西村 秀雄
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA24 AA25 AA26 AA98
AB01 AB03 AB05 BA13 BB02
CA24 CC06Y DA04 DA08
DA20 DA35 DA54 DA55